

PN - JP4089841 A 19920324 DW199218 005pp

PR - JP19900206693 19900803

XA - C1992-068352

XIC - B29C-047/00 ; C08J-005/18 ; C08L-005/00

AB - J04089841 The film is made of a compsn. comprising a water-soluble polysaccharide, a polyol and water. It contains less than 25 wt.% water and has a wt. ratio of poly l to water-soluble polysac haride of 0.2:1.

- It is prepd. as follows: a soln. f a water-soluble polysaccharide in a water medium contg. 0.2-20 wt.% of a polyol is formed to give a tubular material; the tubular material is dried to give a water content of less than 25 wt.% and a wt. ratio of polyol to water-soluble polysaccharide of 0.2:1 and coagulated to give an insoluble tubular polysaccharide film; or at least one side of the tubular material is contacted with a coagulating liq. and coagulated to give the insoluble tubular polysaccharide film.
- The polysaccharide is e.g. alginic acid or kappa-carrageenan. The polyol is e.g. glycerine or sorbitol. The coagulating liquid is e.g. KCl water soln.
- USE/ADVANTAGE - The tubular polysaccharide film is used as a food packaging film. It is edible casing material.
- In an example, a soln. comprising 7 pts.wt. of kappa-carrageenan, 3 pts.wt. of glycerine, 2 pts.wt. of sorbitol and 100 pts.wt. of water was extruded through a tube nozzle to give a tubular material. Both sides of the tubular material were contacted with KCl water soln. for 5 secs. and dried to give a tubular carrageenan film with a water content of 20 wt.% and a tensile strength of 4.0 kg/mm<sup>2</sup>. (0/0)
- (Dwg.0/0 0 g. o)

⑫ 公開特許公報(A) 平4-89841

⑬ Int. Cl.<sup>9</sup>  
C 08 J 5/18  
B 29 C 47/00  
// C 08 L 5:00

識別記号 庁内整理番号  
CEP 8517-4F  
7717-4F

⑭ 公開 平成4年(1992)3月24日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全5頁)

⑮ 発明の名称 チューブ状多糖フィルムおよびその製造方法

⑯ 特 願 平2-206693

⑰ 出 願 平2(1990)8月3日

⑱ 発 明 者 二 宮 弘 文 富山県富山市海岸通3番地 三菱レイヨン株式会社富山事業所内

⑲ 発 明 者 石 井 一 裕 富山県富山市海岸通3番地 三菱レイヨン株式会社富山事業所内

⑳ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号

㉑ 代 理 人 弁理士 田村 武敏

明 細 書

1. 発明の名称

チューブ状多糖フィルムおよびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 水溶性多糖類と多価アルコール類を主成分とする組成物をチューブ状に賦形したチューブ状多糖フィルム。

(2) 水溶性多糖類と多価アルコール類と水とを主成分とし、水分率が25重量%以下であり、多価アルコール類と水溶性多糖類との重量比が0.2乃至1であることを特徴とする請求項第1項記載のチューブ状多糖フィルム。

(3) 多価アルコール類/水の重量比が20/80乃至0.2/99.8である媒体に水溶性多糖類を溶解した溶液をチューブ状に賦形した後、乾燥し、水分率が25重量%以下であり、多価アルコール類と水溶性多糖類との重量比が0.2乃至1なる組成とすることを特徴とするチューブ状多糖フィルムの製造方法。

(4) 多価アルコール類/水の重量比が20/80乃至0.2/99.8である媒体に水溶性多糖類を溶解した溶液をチューブ状のノズルより押し出し、該チューブ状物の内外層のうち、少なくとも一層側に凝固液を接触させ、チューブ状物を凝固させた後、乾燥することを特徴とする請求項第3項記載のチューブ状多糖フィルムの製造方法。

(5) 多価アルコール類/水の重量比が20/80乃至0.2/99.8である媒体に酸性多糖類を主成分とした水溶性多糖類を溶解した溶液をチューブ状に賦形した後、乾燥し、水分率が25重量%以下であり、多価アルコール類と水溶性多糖類との重量比が0.2乃至1なる組成物をチューブ状に賦形し、その乾燥前に多糖類の不溶化剤と接触せしめて酸性多糖類を不溶化することを特徴とする不溶化チューブ状多糖フィルムの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、主に可食性を有するチューブ状多糖フィルムおよびその製造方法に関する。更に詳しくは、ハム・ソーセージ等のケーシングに代表されるような食品分野で有用に用い得るケーシング材であり、チューブ状の形状を有する多糖フィルムおよびその製造方法に関する。

#### 〔従来技術〕

従来、羊腸及び豚腸などの動物の腸がソーセージのケーシングとして用いられていたが、品質の変動が大きくその取扱性が悪いこと及び需給の不均衡などがあることなどを理由に可食性人造ケーシング材としてコラーゲンのチューブ状フィルムが開発され、以前より食肉加工製品のケーシング材として広く利用されている。

#### 〔本発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、現在に至ってもコラーゲン以外の素材を用いたチューブ状フィルムのケーシング材は開発されていない。コラーゲンのチューブ状フィルムは、製造工程が煩雑であるばかりでなく、その物性にも限界があること等より、

多糖フィルムの製造方法にある。

本発明において用いることのできる多糖類としてはアルギン酸及びそのナトリウム塩等の塩類、ファーセララン、カップー、イオター及びラムダー、カラギーナン、寒天、低メトキシペクチン、高メトキシペクチン、タマリンドガム、キサントガム、グアガム、タラガム、ローカストビーンガム、アラビノガラクトン、アラビアガム、ジェランガム、カードラン等のガム類、プルラン、キトサン等のキチン誘導体、スターチ、デキストリン、カルボキシメチルセルロース等の可食水溶性セルロース誘導体及びこれらの2種以上の混合物を挙げることができるが、チューブ状フィルムへの形成性、得られるチューブ状フィルムの物性等の点からアルギン酸及びそのナトリウム塩等の塩類、カラギーナン、ペクチン等の酸性多糖類、及び寒天等のゲル化能を有する中性多糖類を用いるのが好ましい。ここで、ゲル化能を有する中性多糖類とは、多糖類単独でゲル化能を有するもの、2種以上の

他素材よりなる可食性チューブ状フィルムの開発が強く望まれていた。

#### 〔課題を解決するための手段〕

本発明者等は、このような状況に鑑み、ケーシング材料としての性能を備えたチューブ状多糖フィルムおよびその製造方法につき鋭意検討した結果、本発明に到達したものであり、その要旨とするところは、水溶性多糖類と多価アルコール類を主成分とす組成物をチューブ状に賦形した多糖フィルム及びその製造方法にあり、とくに、水溶性多糖類と多価アルコール類と水とを主成分とする組成物を用い、水分率が25重量%以下であり、多価アルコール類と水溶性多糖類の重量比が0.2乃至1であるチューブ状多糖フィルムにあり、更には、多価アルコール類／水の重量比が20/80乃至0.2/99.8である媒体に水溶性多糖類を溶解した溶液をチューブ状に賦形した後、乾燥し、水分率が25重量%以下であり、多価アルコール類と水溶性多糖類との重量比が0.2乃至1なる組成とするチューブ状

多糖類の混合によりゲル化能を発現するものおよび他の物質、例えばタマリンドガムに対するエタノール等の混合によりゲル化能を発現するものを含有する。

また、本発明で用いることのできる多価アルコールとしては可食性であり、湿気保持性等の性質を有するもので、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール等の二価アルコール、グリセリン等の三価アルコール及びソルビトール、マンニトール、マルチトール、キシリトール、還元澱粉糖化物等の糖アルコール、グルコース、フラクトース、ガラクトース、キシロース等の単糖類、サッカロース、マルトース、ラクトース等の二糖類、澱粉の分解物等のオリゴ糖を例示できる。多価アルコールの含有量は多糖類1重量部に対して0.2～1重量部であることが好ましい。

チューブ状フィルム中に含まれる多価アルコールと多糖類との重量比が1より大きくなると耐ブロッキング性の低下するばかりでなくフィ

ルム強度も著しく低下し、一方、該重量比が0.2より小さなチューブ状フィルムはフィルム自体がもろくなるばかりでなくチューブ状フィルムへの成形性が低下するという製造上の問題も発生する。

特に好ましい多価アルコール類としては室温で液状（半液状を含む。）である多価アルコールと室温で固形である多価アルコールの混合物を用いると、チューブ状フィルムに付与される柔軟性は低温（-50～-40℃）においても保持され、低温ハンドリングにおいてチューブ状フィルムにヒビ割れ等が生ぜず環境安定性を高めることができる。

このような環境安定性を有効に向上させるには多価アルコールと多糖類との重量比率は3/1乃至1/3であることが好ましい。室温で液状の多価アルコールとしてはプロピレングリコール、グリセリンあるいは両者の混合物を例示でき、室温で固形の多価アルコールとしてはソルビトール、マンニトール、マルチトール、キ

シリトール、還元澱粉糖化物等の糖アルコール、グルコース、フラクトース、ガラクトース、キシロース等の単糖類、サッカロース、マルトース、ラクトース等の二糖類、澱粉の分解物等のオリゴ糖を例示でき、これらの2種以上を組み合わせて用いてもよい。

次にチューブ状フィルム中の水分率はフィルムの耐ブロッキング性、柔軟性等に影響するため目的とするチューブ状フィルムの特性に従い適宜調整するとよい。即ち、水分率が比較的多ければ、チューブ状フィルムの柔軟性が向上し、伸張に対し耐性を奏するが、耐ブロッキング性が低下する。又水分率が比較的小なれば耐ブロッキング性は向上する柔軟性が低下する。この場合、前記多価アルコールの添加により有効にチューブ状フィルムの柔軟性が改善されるので、多価アルコールの使用は好適である。従って多価アルコールを用いた態様においては、水分率を低減させることにより柔軟性を保持しつつ耐ブロッキング性を向上させることが可能

となる。好ましい水分率としては多価アルコールの存在下25重量%以下、さらに好ましくは20重量%以下である。

次に、チューブ状フィルムの厚みとしては、特に限定されるものではないが、食肉加工製品のケーシング材として用いる場合は、10～500μmの範囲とするのが好ましい。

さらに、チューブ状フィルムの物性を大きく損なわない範囲で、無機物あるいは有機物の粉末、着色料、香料等の添加物を加えること、および、他のフィルム、不織布、織布及び紙等との積層体とすることは、すべて本発明の範囲に包含されるものである。

次に、本発明のチューブ状多糖フィルムの製造方法について説明する。

チューブ状多糖フィルムを製造するには、多価アルコール類/水の重量比が20/80乃至0.2/99.8である媒体に多糖類を溶解した溶液をチューブ状に成形した後、乾燥する方法により行うことができるが、水に多糖類を溶解した後、

多価アルコール類/水の重量比が20/80乃至0.2/99.8となるよう、多価アルコール類を混合した溶液を同様に成形した後、乾燥することにより行なうこともできる。

該水溶液中の多糖類の濃度は、20重量%以下とすることが好ましく、多糖類濃度が20重量%を越えると多糖類の水溶液中への完全溶解が困難となる場合があり、チューブ状フィルムの成形性が低下し易くなる。

多糖類水溶液を調製するには多糖類を70℃以上に加熱した媒体中で、その溶解性を促進して行うことが好ましい。

又、必要により多糖類は予め水中で膨潤させてその溶解性を高めるようにしてもよい。多糖類を溶解させる媒体のpHは通常6～9程度でよいが、アルカリ領域で溶解が促進される多糖類、例えばアルギン酸の如き多糖類では媒体のpH領域を適宜アルカリ側にして行ってもよい。得られた多糖類水溶液を円筒状のノズルより定量的に押し出し、該チューブ状物の内外層のうち、

少なくとも一層側を凝固浴に接触させ、チューブ状物を凝固させるのがよい。

凝固剤としては通常アセトン、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコール等の水混和性有機溶剤を用いるが、多糖類として寒天、ファーセラン、カラギーナン等のゲル形成能のある水溶性多糖類に対してはを用いた場合には凝固液として流動パラフィン、鉱物油、植物油等の油剤あるいは冷水を用いるのがよく、多糖類としてカップーカラギーナンを用いた場合には凝固剤として塩化カリウム水溶液を、アルギン酸ナトリウムやヒアルロン酸を多糖類として用いた場合には凝固剤として塩化カルシウム水溶液等を用いるのがよく、水溶性多糖類をゲル化させるもの、あるいは過剰の水を除去してもチューブ状フィルムを形成させ得るものであればいずれのものをも用いることができる。

多糖類組成物を凝固して得たチューブ状物中には、相当量の水分が含まれているので、これを除去し、乾燥チューブ状フィルムとする。乾

燥方法としては、熱風乾燥法や、赤外線輻射マイクロ波加熱等を例示することができ、フィルム中の水分率が25重量%以下、好ましくは、20重量%以下のチューブ状フィルムとすることにより、連続してチューブ状フィルムをロール状に巻き取ってもブロッキングを起こすことはほとんどない。

他のチューブ状フィルムの製造方法としては、同様に調整した多糖類水溶液を円筒状物の内層または外層に、あるいは円柱状物の外層に均一塗布した後、乾燥し、乾燥チューブ状フィルムとする。乾燥方法としては、熱風、赤外線および円筒状物あるいは円柱物からの伝熱等を例示することができ、フィルム中の水分率が25重量%以下、好ましくは、20重量%以下、好ましくは、20重量%以下とする。該製造方法は、多糖類水溶液の塗布、乾燥をバッチで或いは塗布、乾燥を連続的に行ない連続してチューブ状フィルムをロール状に巻き取ることもできる。連続的にチューブ状フィルムを製造するには、長手

方向に連続的に表面が移動可能なチューブ状（円筒状）物に連続塗布、連続乾燥、連続剥離すればよい。

多糖類として、酸性多糖類を主成分としたものを用いた場合には、多糖類水溶液をチューブ状に賦形した後、その乾燥前に多糖類の不溶化剤と接触せしめて、酸性多糖類を不溶化し、水不溶性のチューブ状多糖フィルムとすることによりその強度を更に高めることができる。

酸性多糖類としてはアルギン酸及びその塩類、ファーセラン、カラギーナン、ペクチン、キサンタンガム、タマリンドガム、アラビアガムを例示することができ、2種以上の酸性多糖類を混合して用いてもよい。また、酸性多糖類が主成分の多糖類とは、全多糖類中、酸性多糖類が50重量%以上であることを意味し、酸性多糖類が50重量%未満では不溶化し難くなる。

酸性多糖類の不溶化剤としては塩化ベンザルコニウム、セチルトリメチルアンモニウムハライド、セチルピリジニウムハライド等の第4級

アンモニウム塩、キトサン等のグルコサミン、カゼインNa、大豆蛋白ゼラチン等の蛋白質、即ち酸性基と反応することのできるカチオン基を持った上記の様な物質を例示することができるが、可食性を付与する為には、天然物由来のグルコサミン、蛋白質を用いるのが好ましい。

チューブ状フィルムの不溶化方法としては該不溶化剤を凝固浴中に添加する方法、凝固浴として用いる方法、チューブ状フィルムの凝固後に該不溶化剤の水溶液に接触させる方法および円筒状物、円柱状物に多糖類水溶液を塗布後、不溶化剤の水溶液を乾燥前、あるいは乾燥後に、コーティング、浸漬、噴霧等の方法により接触させる方法を用いることができる。

#### 〔実施例〕

以下実施例を用いて本発明をさらに説明する。

#### 実施例1

カップーカラギーナン7部をグリセリン3部、ソルビトール2部と水100部の混合液中に分散させ、85℃に昇温して60分間攪拌してカラギー

ナンを溶解させた。こうして得られた溶液を減圧脱泡した後、ギャポンプを用いてチューブ状ノズルより押し出し、該チューブ状物の内外層共に凝固液と5秒間接触させるようにして5mm/分の速度で巻き取った。該チューブ状物の含水率は、ドライベースで70%であったので、さらに巻き戻しながら通風乾燥を行ない、含水率が20%の50mm厚みのチューブ状カラギーナンフィルムを得た。

該チューブ状カラギーナンフィルムの引張強度は、 $4.0 \text{ kg/cm}^2$ であり、伸度は16%であった。また、本チューブ状カラギーナンフィルムを80℃の温水中で攪拌したところ3分以内で形状を失った。

#### 実施例 2

実施例1と同様に調整したカラギーナン溶液を、テフロン加工した円筒状物の内層に均一塗布した後、熱風乾燥を行ない含水率が18%の52mm厚みのチューブ状カラギーナンフィルムを得た。

溶液と接触させた以外は、実施例2全く同様にして含水率が18%の48mm厚みのチューブ状カラギーナンフィルムを得た。

該チューブ状カラギーナンフィルムの引張強度は、 $3.6 \text{ kg/cm}^2$ であり、伸度は60%であった。また、本チューブ状カラギーナンフィルムを80℃の温水中で浸漬したところ、膨潤したが、溶解しなかった。

#### 実施例 5～8

カップーカラギーナン7部の代わりに、カップーカラギーナン5部、ローカストビーンガム2部を用いた以外は、実施例1と同様にして、チューブ状多層フィルムを得た。

#### 〔発明の効果〕

上記から明らかなように本発明のチューブ状多層フィルムは、ケーシング材としての性能を備えた可食ケーシング材であり、畜肉、魚肉および鶏肉のブロック加工品又は練製品、その他チーズ等の乳製品等の加工にも幅広く利用可能である。

該チューブ状カラギーナンフィルムの引張強度は、 $3.4 \text{ kg/cm}^2$ であり、伸度は65%であった。また、本チューブ状カラギーナンフィルムを80℃の温水中で攪拌したところ3分以内で形状を失った。

#### 実施例 3

実施例1と同様に調整したカラギーナン溶液を凝固液として1重量%の塩化カルシウム水溶液を用い、不溶化剤として3重量%のキトサン酢酸水溶液とした以外は、実施例1と同様にして水分率21%の55mm厚みのチューブ状カラギーナンフィルムを得た。

該チューブ状カラギーナンフィルムの引張強度は、 $4.3 \text{ kg/cm}^2$ であり、伸度は17%であった。また、本チューブ状カラギーナンフィルムを80℃の温水中に浸漬したところ、やや膨潤したが、溶解しなかった。

#### 実施例 4

カラギーナン溶液を円筒状物の内層に均一塗布した後、不溶化剤として2重量%ゼラチン水